

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-029673

(43)Date of publication of application : 02.02.1999

(51)Int.Cl.

C08L 23/26
C08J 3/03
C08J 3/075
C08L 51/00
C08L 51/06
// B05D 7/24

(21)Application number : 09-183290

(71)Applicant : MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 09.07.1997

(72)Inventor : SAITO TADAO
TOKITA TAKU
YORIHICO KUNIHICO

(54) WATER DISPERSION AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aqueous dispersion having good adhesion to resin molded product, especially polyolefin.

SOLUTION: This water dispersion comprises (A) 10-90 pts.wt. modified copolymer obtained by subjecting an α -olefin copolymer to graft copolymerization with 0.5-15 wt.% at least one kind of compound selected from a monoolefin dicarboxylic acid and its anhydride and a monoalkyl ester of a monoolefin dicarboxylic acid and 90-10 pts.wt. modified copolymer selected from (B) a modified copolymer obtained by subjecting a triblock copolymer of a polystyrene-polyconjugated diene-polystyrene or its hydrogenated material to graft copolymerization with an α,β -unsaturated vinyl monomer having hydroxyl group and (C) a modified copolymer obtained by subjecting an α -olefin copolymer to graft copolymerization with an α,β -unsaturated vinyl monomer having hydroxyl group so as to contain 0.1-25 wt.% of the unsaturated vinyl monomer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The water dispersing element which carries out 90-10 weight section content of at least one sort of denaturation copolymers chosen from (B) and (C) to the denaturation copolymer (A) 10 - 90 weight sections.

(A) The denaturation copolymer with which the crystallinity by X-ray diffraction carried out the graft copolymerization of at least one sort chosen from the monoalkyl ester of monoolefin dicarboxylic acid, its anhydride, and monoolefin dicarboxylic acid to 20% or less of alpha olefin copolymer 0.5 to 15% of the weight.

(B) alpha which has a hydroxyl group in the triblock copolymer or its water garnish of polystyrene-Pori conjugated diene-polystyrene, the denaturation copolymer which comes to carry out graft copolymerization so that beta-partial saturation vinyl monomer may be included 0.1 to 25% of the weight.

(C) alpha which has a hydroxyl group in an alpha olefin copolymer, the denaturation copolymer which comes to carry out graft copolymerization so that beta-partial saturation vinyl monomer may be included 0.1 to 25% of the weight.

[Claim 2] The water dispersing element according to claim 1 to which said alpha olefin copolymer is characterized by being a propylene ethylene copolymer.

[Claim 3] The primer for paint which makes an active principle the water dispersing element indicated in the 1st term of a claim.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the water dispersing element which can carry out undercoat to mold goods and can raise the adhesion of the coating to the front face of mold goods about a water dispersing element.

[0002]

[Description of the Prior Art] Applying a coating to the front face of the mold goods of polyolefines, such as polypropylene, or forming other resin layers in it, and raising the added value is performed. By the way, since the polarity of polyolefine is small and adhesion with a coating is bad, improving the adhesion over the coating of the front face of polyolefine mold goods beforehand by approaches, such as chromate treatment, flame treatment, corona treatment, plasma treatment, and solvent processing, is performed. However, since these approaches take complicated processing or a corrosive chemical is used, in order to obtain the stable adhesion force with risk, it has the fault that severe production control is required.

[0003] As an effective method of improving these faults, there is a method of processing a mold-goods front face by a primer etc., and various kinds of constituents are proposed as the primer. These people proposed the finishing agent (JP,62-21027,B) which comes previously to dissolve the denaturation object which comes to carry out the graft of the maleic acid of a specific propylene ethylene copolymer, or its anhydride in an organic solvent. Moreover, the finishing agent (JP,61-11250,B) characterized by the crystallinity by the X diffraction dissolving monoolefin dicarboxylic acid monoalkyl ester in 20% or less of alpha olefin copolymer, and coming to dissolve 0.5 thru/or the denaturation polymer which carried out graft copolymerization 15% of the weight in an organic solvent was proposed. Moreover, alpha which has a hydroxyl group for a styrene butadiene block copolymer or its hydrogenation object, and the finishing agent (JP,2-110168,B) characterized by coming to dissolve the denaturation denaturation polymer which carried out the graft copolymerization of the beta-partial saturation vinyl monomer 0.05 to 25% of the weight in an organic solvent were proposed.

[0004] Moreover, the finishing agent (JP,4-39350,A) which becomes considering the denaturation object which carried out the graft of the maleic acid of a specific propylene ethylene copolymer or its anhydride 0.5 to 15% of the weight as a water dispersing element as a water dispersing element was proposed. Moreover, the finishing agent (JP,4-39314,A) characterized by becoming considering alpha which has a hydroxyl group for a styrene butadiene block copolymer or its hydrogenation object, and the denaturation polymer which carried out the graft copolymerization of the beta-partial saturation vinyl monomer 0.05 to 25% of the weight as a water dispersing element was proposed.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in order to keep the work environment in works good in recent years, to reduce the amount of the volatile organic solvent used is desired. Then, the purpose of this invention is to offer the water dispersing element suitable as a primer used as the cause with good storage stability of worsening the work environment in works since an organic solvent is not contained, holding secondary adhesion, such as good adhesion and a water resisting property, in order to reply to such a demand.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The finishing agent characterized by this invention making the primer to be used a water dispersing element, holding good adhesion and a good water resisting property, and storage stability in order to reply to such a demand is offered. That is, this invention is a water dispersing element

which carries out 90–10 weight section content of at least one sort of denaturation copolymers chosen from (B) and (C) to the denaturation copolymer (A) 10 – 90 weight sections. For (A), the crystallinity by X-ray diffraction is monoolefin dicarboxylic acid, its anhydride, and monoolefin dicarboxylic acid to 20% or less of alpha olefin copolymer. It is 0.5 – 15-% of the weight GU about at least one sort chosen from the monoalkyl ester of an acid. It is the denaturation copolymer which carried out graft copolymerization. (B) is a denaturation polymer which comes to carry out graft copolymerization to the triblock copolymer or its water garnish of polystyrene–Pori conjugated diene–polystyrene so that alpha which has a hydroxyl group, and beta–partial saturation vinyl monomer may be included 0.1 to 25% of the weight. (C) is a denaturation copolymer which comes to carry out graft copolymerization so that alpha which has a hydroxyl group, and beta–partial saturation vinyl monomer may be included in an alpha olefin copolymer 0.1 to 25% of the weight. Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0007] (Raw material copolymer used for a denaturation copolymer (A)) The alpha olefin copolymer used as the raw material of the denaturation polymer (A) which is one of the principal components of the water dispersing element of this invention is a copolymer of ethylene propylene rubber, ethylene or a propylene, and other alpha olefins. As these other alpha olefins, 1–butene, 1–pentene, 1–hexene, 4–methyl–1–pentene, 1–octene, etc. are mentioned, for example. As these alpha olefin copolymers, the 3 yuan copolymer of ethylene and a propylene, and other alpha olefins may be used.

[0008] Moreover, the degree of crystallinity according [this copolymer] to an X diffraction is the thing of 5 – 18% of range especially preferably 2 to 20% preferably 20% or less. Since conversion to the water dispersing element by the below–mentioned solvent substitution method in which it is it easy to dissolve in an organic solvent that degree of crystallinity is 20% or less, and the graft polymerization by solution denaturation is possible is easy, it is desirable. Although especially the class of alpha olefin which constitutes a copolymer will not be limited if degree of crystallinity is 20% or less of thing, ethylene propylene rubber and a propylene butene ethylene copolymer are desirable also in them. 90–10–mol %, especially 80–40–mol% of a propylene content is desirable. As for especially the molecular weight of these copolymers, what has 0.3 – 20 dl/g [eta] (135 degrees C, a solvent: decalin) of limiting viscosity in the range of 0.3 – 12 dl/g is desirable.

[0009] (Graft monomer used for a denaturation copolymer (A)) The graft copolymerization unit by which graft copolymerization is carried out to said alpha olefin copolymer is at least one sort chosen from the monoalkyl ester of monoolefin dicarboxylic acid, its anhydride, and monoolefin dicarboxylic acid in the denaturation polymer (A) used by this invention. As monoolefin dicarboxylic acid, a maleic acid, a citraconic acid, an itaconic acid, glutaconic acid, a 3–methyl–2–pentene and diacid, 2–methyl–2 pentene and diacid, 2–hexene, diacid, etc. are mentioned, for example. moreover, also as for what was esterified with alkyl alcohol, one of these anhydrides and the carboxyl groups is the same, it boils it, and can use it.

[0010] Under the present circumstances, the rate of esterification (the rate of the formation of perfect diester is made into 200%) is 80 – 100% preferably 45 to 100%. The storage stability of a denaturation copolymer is good in the rate of esterification being 80% or more especially 45% or more, and a water resisting property is good in it being 100% or less. Said alkyl group is C_nH_{2n+1} . It is expressed with a general formula and they are a methyl group, an ethyl group, n–propyl group, n–butyl, an isopropyl group, etc. After this monoolefin dicarboxylic acid monoalkyl ester graft denaturation copolymer carries out the graft copolymerization of the approach of carrying out the graft copolymerization for example, of the monoolefin dicarboxylic acid monoalkyl ester to an alpha olefin copolymer, monoolefin dicarboxylic acid, or its anhydride to an alpha olefin copolymer, it can be obtained by the approach of esterifying one of the carboxylic–acid radicals with alkyl alcohol etc.

[0011] The rate of occupying to the denaturation copolymer A of monoolefin dicarboxylic acid, its anhydride, and monoolefin dicarboxylic acid monoalkyl ester does not have 0.5, and 3 thru/or its 10 % of the weight are especially desirable 15% of the weight in the amount of grafts, i.e., a denaturation copolymer, (A). It is desirable from the point of adhesion with a coating etc., and gasoline resistance that it is especially 3 % of the weight or more 0.5% of the weight or more. Moreover, since the degree of the reduction of [eta] of a graft denaturation copolymer by the amount of grafts being 15 or less % of the weight decreases, the fall of cohesive force and the waterproof fall of a paint film are avoidable. The degree of crystallinity of this graft denaturation copolymer is whether compared with the degree of crystallinity of a non–denaturalized alpha olefin copolymer, it hardly changes, and extent which becomes small slightly.

[0012] (Raw material copolymer used for a denaturation copolymer (B)) It is a copolymer containing the Pori conjugated diene originating in the styrene polymer block which is a repeat structural unit originating in one or more styrene as the triblock copolymer or its water garnish of the polystyrene–Pori conjugated

diene-polystyrene used for a denaturation copolymer (B), and one or more conjugated dienes, and a butadiene and an isoprene are described as conjugated diene. As a process these triblock copolymers thru/or the water garnish of those, the approach of a publication can be mentioned, for example to a USP No. 3,265,765 specification, JP,61-192743,A, JP,43-6636,B, JP,45-20504,B, JP,48-3555,B, etc. As an example of a polystyrene-polybutadiene-polystyrene copolymer, Clayton G-1652 is mentioned, for example as a water garnish of Clayton 1101, or a 1103 (all are the products made from shell chemistry) and this polystyrene-polybutadiene-polystyrene copolymer. As a polystyrene-polyisoprene-polystyrene copolymer, SEFUTON 2002 and 2003 (all are the Kuraray make) is mentioned as KURAPUREN LIR-300, LIR-310 (all are the Kuraray make), and its water garnish. Moreover, as for the weight average molecular weight (measuring method: measure by GPC at 40 degrees C by using a tetrahydrofuran as a solvent) of the above-mentioned polystyrene-Pori conjugated diene-polystyrene copolymer or its water garnish, 5000-200000 are desirable, and especially 20000-100000 are desirable. As for molecular weight distribution, 1.05-10 are desirable, and they are desirable. [of especially the thing of 1.05-3] Especially a styrene content has 12 - 55 desirable % of the weight ten to 60% of the weight from a viewpoint of the adhesion of the paint film of the aqueosity dispersing element of this invention, peel strength, a low-temperature property, and stickiness nature etc.

[0013] (Graft monomer used for a denaturation copolymer (B)) As alpha which has the hydroxyl group used for a denaturation copolymer (B), and a beta-partial saturation vinyl monomer, the acrylic ester (meta) of univalent alcohol or the monochrome (meta) acrylic ester of polyhydric alcohol is used preferably. As a vinyl monomer, for example Therefore, hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 3-hydroxypropyl (meta) acrylate, 2-hydroxy-3-phenoxy propyl (meta) acrylate, 3-chloro-2-hydroxypropyl (meta) acrylate, Glycerol monochrome (meta) acrylate, PENTA erythro toll monochrome (meta) acrylate, Trimethylol propane monochrome (meta) acrylate, tetra-ethylol ethane monochrome (meta) acrylate, butanediol monochrome (meta) acrylate, polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, etc. can be mentioned. Moreover, 10-undecene-1-oar, 1-octene-3-oar, 2-methanol norbornene, hydroxystyrene, hydroxyethyl vinyl ether, hydroxy butyl vinyl ether, N-methylol acrylamide, 2-(meta) acryloyloxy ethyl acid phosphate, glycerol monoallyl ether, allyl alcohol, ant ROKISHI ethanol, etc. can be used.

[0014] In a denaturation copolymer (B), 0.1 to 25% of the weight, the graft copolymerization of alpha which has a hydroxyl group, and the beta partial saturation vinyl monomer is carried out to a polystyrene-Pori conjugated diene-polystyrene block copolymer, and they constitute a denaturation polymer so that it may contain one to 10% of the weight preferably.

[0015] (Raw material copolymer used for a denaturation copolymer (C)) The copolymer of the thing same as an alpha olefin copolymer used for a denaturation copolymer (C) as the alpha olefin copolymer used with the denaturation copolymer (A), i.e., ethylene propylene rubber, ethylene or a propylene, and other alpha olefins can be mentioned. As these other alpha olefins, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-octene, etc. are mentioned, for example. As these alpha olefin copolymers, the 3 yuan copolymer of ethylene and a propylene, and other alpha olefins may be used.

[0016] Moreover, the degree of crystallinity according [this copolymer] to an X diffraction is the thing of 5 - 18% of range especially preferably 2 to 20% preferably 20% or less. Since conversion to the water dispersing element by the below-mentioned solvent substitution method in which it is it easy to dissolve in an organic solvent that degree of crystallinity is 20% or less, and the graft polymerization by solution denaturation is possible is easy, it is desirable. Although especially the class of alpha olefin which constitutes a copolymer will not be limited if degree of crystallinity is 20% or less of thing, ethylene propylene rubber and a propylene butene ethylene copolymer are desirable also in them. 90-10-mol %, especially 80-40-mol% of a propylene content is desirable. As for especially the molecular weight of these copolymers, what has 0.3 - 20 dl/g [eta] (135 degrees C, a solvent: decalin) of limiting viscosity in the range of 0.3 - 12 dl/g is desirable.

[0017] (Graft monomer used for a denaturation copolymer (C)) The graft monomers used for a denaturation copolymer (C) are alpha which has a hydroxyl group, and beta-partial saturation vinyl monomer, and can illustrate the graft monomer used with a denaturation copolymer (B), and the same monomer.

[0018] In a denaturation copolymer (C), 0.1 to 25% of the weight, the graft copolymerization of alpha which has a hydroxyl group, and the beta partial saturation vinyl monomer is carried out to an alpha olefin copolymer, and they constitute a denaturation polymer so that it may contain one to 10% of the weight preferably.

[0019] To said alpha olefin copolymer, monoolefin dicarboxylic acid, (Process of a denaturation copolymer (A), (B), and (C)) How to carry out the graft copolymerization of the monomers, such as a monoolefin

dicarboxylic acid anhydride and monoolefin dicarboxylic acid monoalkyl ester, (process of a denaturation copolymer (A)), alpha which has a hydroxyl group in the triblock copolymer or its water garnish of said polystyrene-Pori conjugated diene-polystyrene, Various well-known approaches can be illustrated as an approach (process of a denaturation copolymer (C)) of carrying out the graft of alpha which has a hydroxyl group, and the beta-partial saturation vinyl monomer to the approach (process of a denaturation copolymer (B)) of carrying out the graft copolymerization of the beta-partial saturation vinyl monomer, and said alpha olefin copolymer. As this approach, a raw material copolymer is dissolved in an organic solvent inactive for a reaction, for example. How to carry out a graft by adding said monomer and radical polymerization initiator, and carrying out heating stirring, How to carry out graft copolymerization by fusing a raw material copolymer with heating, and adding and stirring a monomer and a radical polymerization initiator to this melt, Or after infiltrating the solution which dissolved said monomer and radical polymerization initiator in the organic solvent into the powder of the approach of supplying and carrying out the graft copolymerization of each component to an extruder, and this raw material copolymer, It can heat to the temperature which powder does not dissolve and the approach of carrying out graft copolymerization etc. can be mentioned. It is desirable to carry out especially to the bottom of heating stirring in an organic solvent inactive for a reaction. One example of the suitable conditions of graft copolymerization is described below.

[0020] To 1l. of organic solvents, there is no 0.01 about a raw material copolymer, and the 0.5kg of 1 thru/or 100 millimols / min. / kg-copolymer, and the desirable graft monomers aforementioned at a rate of 2 thru/or a 20 millimols / min. / kg-copolymer are preferably dropped at 0.1 thru/or the copolymer solution which comes to dissolve 0.4kg serially. Moreover, the addition of a radical polymerization initiator is desirable serially to coincidence, and an addition rate has about 5×10^{-5} thru/or 50 millimols / min. / kg-copolymer especially 10-2 thru/or desirable 5 millimols / min. / kg-copolymer. It is desirable about 1/100 thru/or 60/100, and that especially the mole ratio to the graft monomer of a radical polymerization initiator sets to about 1/20 thru/or 1/2. As for a graft reaction, it is desirable to heat a copolymer solution and to carry out to the bottom of strong stirring. Especially reaction temperature has 80 thru/or the desirable range of 200 degrees C 50 degrees C or more, and when it is the process of a denaturation copolymer (A) and (C), especially reaction temperature has 120 thru/or the especially desirable range of 160 degrees C more than the melting point of a copolymer. 2 thru/or 10 hours of reaction time are usual. Although any of a batch process and continuous system are sufficient as a reaction method, in order to carry out graft copolymerization to homogeneity, its batch process is desirable.

[0021] However, a graft copolymerization reaction can be performed also by carrying out heating fusion and strong-stirring this raw material copolymer under existence of a graft monomer and a radical polymerization initiator, also under a non-solvent, if it is the reaction temperature more than the softening temperature of this raw material copolymer. Furthermore, this raw material copolymer, a graft monomer, and a radical polymerization initiator can be mixed beforehand, and the graft copolymerization of this can also be carried out using an extruder. Both operating rate etc. is the same as that of the approach of performing under existence of the aforementioned inert solvent in a graft monomer and the amount of the radical polymerization initiator used, and a list in the approach of performing to the bottom of un-existing [of these inert solvents].

[0022] Although any are sufficient as it as long as the radical polymerization initiator used for a graft reaction promotes the reaction of an alpha olefin copolymer and said monomer, organic peroxide and its organic ester are especially desirable. Specifically Benzoyl peroxide, dichloro benzoyl peroxide, Dicumyl peroxide, G tert-butyl peroxide, 2, the 5-dimethyl -2, 5-JI (peroxy benzoate) hexyne - 3, 1, 4-screw (tert-butylperoxy isopropyl) benzene, Lauroyl peroxide, tert-butyl ester acetate, 2, the 5-dimethyl -2, 5-JI (tert-butylperoxy) hexyne - 3, 2, the 5-dimethyl -2, 5-JI (tert-butyl peroxide) hexane, tert-butyl benzoate, tert-butyl ester phenyl acetate, tert-butyl ester iso butyrate, tert-butyl ester-sec-octoate, There are a tert-butyl PERUPIPA rate, a cumyl PERUPIPA rate, and tert-butyl ester diethyl acetate, in addition there are an azo compound, for example, azobisisobutyronitril, and dimethyl azo-isobutyro-dinitrile. It is dicumyl peroxide, G tert-butyl peroxide, 2, and 5-dimethyl then among these. - 2, 5-JI (tert-butylperoxy) hexyne - Dialkyl peroxide, such as 3, 2, 5-dimethyl -2, 5-JI (tert-butylperoxy) hexane, 1, and 4-screw (tert-butylperoxy isopropyl) benzene, is desirable.

[0023] As an organic solvent, there are chlorine-based hydrocarbons, such as aliphatic series system hydrocarbons, such as aromatic series system hydrocarbons, such as benzene, toluene, and a xylene, a hexane, a heptane, an octane, and Deccan, trichloroethylene, perchloroethylene, dichloro ethylene, and chlorobenzene, especially, an aromatic series system hydrocarbon is desirable and especially alkylation

aromatic hydrocarbon is desirable.

[0024] (Aquosity dispersing element) this invention, the obtained denaturation copolymer is used as a water dispersing element. After mixing the drum emulsifying method which emulsifies by carrying out package addition of resin, water, and the emulsifier as the manufacture approach of a water dispersing element, the grinding method grinds resin beforehand and water makes a method distribute with an emulsifier, the resin which dissolved in an organic solvent, an emulsifier, and water, the solvent substitution method which removes an organic solvent, the homomixer method which emulsify using a homomixer, a phase-inversion method, etc. can mention, and these are chosen by the physical properties of the graft copolymer use it.

[0025] As a surfactant to be used, a non-ion system and an anion system surfactant can be mentioned. As the former, polyoxyethylene alkyl ether, the polyoxyethylene alkyl allyl compound ether, polyoxyethylene sorbitan ester, the polyoxyethylene alkylamine ether, etc. can be shown. Moreover, as the latter, a fatty-acid salt, a higher-alcohol sulfate, alkylbenzene-sulfonic-acid soda, a naphthalenesulfonic acid formalin condensate, and polyoxyethylene-alkyl-ether sulfate can be mentioned, and alkylbenzene-sulfonic-acid soda is especially desirable. To a resinous principle, 0.05 thru/or 10 % of the weight are desirable, and especially the addition of a surfactant has 0.1 thru/or 7 desirable % of the weight. If it uses at less than 0.05 % of the weight and the distributed condition of resin will use 10% of the weight or more bad again, adhesion with the base material of the water dispersing element to generate will worsen.

[0026] The operating rate of a denaturation copolymer and water in the aquosity dispersing element of this invention is suitably chosen in the range of the rate of water 95 - 30 weight sections to the denaturation copolymer 5 - 70 weight sections. Since apply to a spreading side, it is hard to produce unevenness, and it is hard to produce adhesive dispersion of a paint film and the layer of the paint film formed does not become thick in carrying out spraying spreading of the aquosity dispersing element of this invention especially, 3 - 45 % of the weight is desirable at the point that the smooth nature of the paint film after painting when it is used as a primer becomes good.

[0027] if what made the denaturation copolymer (A) which carried out the graft copolymerization of the monoalkyl ester of monoolefin dicarboxylic acid and its anhydride, or monoolefin dicarboxylic acid to the above-mentioned alpha olefin copolymer the water dispersing element is used independently, respectively - storage stability - bad - less than one month - condensation - it thickens remarkably and it becomes impossible or to use it. Moreover, the water dispersing element of the denaturation copolymer (B) which carried out the graft polymerization of the alpha and beta-partial saturation vinyl monomer to the polystyrene-Pori conjugated diene-polystyrene copolymer has the fault which the water resisting property after paint is bad, and cannot perform use on the outdoors. However, waterproof amelioration can be performed to amelioration and coincidence of storage stability by mixing and using the water dispersing element of A and B. 90 / 10 - 10/90 have desirable A/B at a weight ratio, and, as for the mixed ratio, especially 70 / 30 - 30/70 are the most desirable.

[0028] Moreover, when the water dispersing element of the denaturation copolymer (C) which carried out the graft polymerization of the alpha and beta-partial saturation vinyl monomer to the alpha olefin copolymer is used independently, the peel strength which is one means of the adhesive evaluation when carrying out finishing paint is low, and a technical problem is in real use. However, amelioration of adhesion and storage stability can be performed by mixing and using the water dispersing element of C, and the water dispersing element of A. As for the mixed ratio of C/A, 90 / 10 - 10/90 are desirable at a weight ratio, and especially 70 / 30 - 30/70 are desirable.

[0029] In this water dispersing element, a thickener, an alkali, a defoaming agent, etc. can be added if needed. Moreover, in order to improve wettability with a material, an organic solvent can also be added if needed.

[0030] As a thickener, although fibrin derivatives, such as acrylic-acid system thickeners, such as mineral thickeners, such as alginate, such as ammonium alginate, potassium alginate, and sodium alginate, and bentonite clay, sodium polyacrylate, polyacrylic acid ammonium, and an acrylic emulsion copolymer bridge formation acrylic emulsion copolymer, carboxyl methyl cellulose, methyl cellulose, hydroxypropyl methylcellulose, and hydroxyethyl cellulose, can be mentioned, a carboxymethyl cellulose is desirable especially.

[0031] As a defoaming agent, vegetable oil, such as castor oil, soybean oil, and linseed oil, spindle oil, Fatty acids, such as straight mineral oil, such as a liquid paraffin, stearin acid, and oleic acid, Alcohols, such as oleyl alcohol, polyoxy alkylene glycol, and octyl alcohol, Fatty acid ester, such as ethylene glycol distearate and polyoxyethylene sorbitan monolaurate, Phosphoric ester, such as tributyl phosphate and sodium octyl

phosphate, Amides, such as polyoxyalkylene amide, aluminum stearate, Amines, such as silicon, such as metallic soap, such as an acid potassium and calcium stearate, ethyl silicon, and polyether denaturation silicon, diamylamine, and polyoxypropylene alkylamine, can be mentioned.

[0032] The water dispersing element by this invention may contain components, such as conductive grant agents, such as coloring agents, such as an anti-oxidant, a weathering stabilizer, various stabilizers of a heat-resistant inhibitor this, titanium oxide, and an organic pigment, carbon black, and a ferrite, if needed.

[0033] The water dispersing element by this invention is applied to the front face of the mold goods which consist of polyolefine or other polymers, and is used for improving the adhesion of the coating to the front face etc. Especially the water dispersing element by this invention can be used suitable for the mold goods which consist of polyolefine copolymers, such as polyolefines, such as high pressure produced polyethylene, inside low pressure processed polyethylene, polypropylene, a Polly 4-methyl-pentene, and polystyrene, and ethylene propylene rubber, an ethylene butene copolymer, a propylene butene copolymer, an ethylene propylene dien monomer copolymer.

[0034] Furthermore, the water dispersing element by this invention can be used for mold goods, such as a bumper for automobiles which consists of the mold goods which consist of polypropylene and synthetic rubber besides the above-mentioned polyolefine or its polymer, polyamide resin, an unsaturated polyester resin, polybutyrene terephthalate resin, polycarbonate resin, etc., and a pan also at surface treatment, such as a steel plate and an electrodeposited processing steel plate. Moreover, it is used also for forming the paint film which is excellent in image clarity, cold shock nature, etc., while carrying out undercoat to the front face which applied the coating which uses polyurethane resin, fatty-acid denaturation polyester resin, oil free polyester resin, melamine resin, an epoxy resin, etc. as a principal component, a primer, adhesives, etc. and improving the adhesion of the coating to the front face etc.

[0035] As for the water dispersing element by this invention, the mold goods with which this is applied form the good primer paint film of especially the adhesion of a paint film, when inorganic bulking agents, such as talc, a zinc white, a glass fiber, a titanium white, and magnesium sulfate, a pigment, etc. are blended. Moreover, the stabilizer of the versatility [mold goods] in addition to the above, the ultraviolet ray absorbent, the hydrochloric-acid absorbent, etc. may be blended.

[0036] As a stabilizer used preferably, for example 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, Tetrakis [methylene (3, 5-G t-butyl-4-hydroxy hydronalium SHINNATO)] methane, Meta-octadecyl-3-(4'-hydroxy - 3, 5-G t-buthylphenyl) propionate, 2 and 2'-methylenebis (4-methyl-6-t-butylphenol), 4 and 4'-butylidenebis (3-methyl-6-t-butylphenol), 4 and 4'-thio screw (3-methyl-6-t-butylphenol), 2, and 2-thio screw (4-methyl-6-t-butylphenol), 1, 3, 5-trimethyl -2, 4, 6-tris (3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene, Phenol system stabilizers, such as 1, 3, and 5-tris (2-methyl-4-hydroxy-5-t-butylphenol) butane, The Lynn system stabilizers, such as sulfur system stabilizers, such as dilauryl thiodipropionate and distearyl thiodipropionate, tridecyl phosphite, and TORINO nil phenyl phosphite, can be mentioned.

[0037] As an ultraviolet ray absorbent used preferably, they are 2-hydroxy-4-octoxybenzophenone and 2-ethylhexyl-2-cyano, for example. - 3 and 3-diphenyl acrylate, parao KUCHIRU phenyl salicylate, etc. can be mentioned. As a hydrochloric-acid absorbent, calcium stearate etc. is used preferably, for example.

[0038] The aquosity dispersing element by this invention is suitable for spraying spreading to mold goods, for example, is sprayed on a mold-goods front face with a spray gun. Ordinary temperature is sufficient as spreading to mold goods, after applying, it dries by proper approaches, such as an air drying and a heating forced drying, and it forms a paint film.

[0039] Thus, after applying the aquosity dispersing element by this invention to a mold-goods front face and drying it, a coating is applied to those mold goods by approaches, such as electrostatic coating, spray painting, and brush coating. After carrying out the under coat of these coatings, they may be applied by the approach of finishing. After applying a coating, by the usual approaches, such as a nichrome wire, infrared radiation, and high-frequency heating, a coating stiffens a paint film and obtains the mold goods as a product. The approach of paint film hardening is suitably chosen according to the quality of the material of mold goods, a configuration, the description of a coating, etc.

[0040]

[Example] Although an example is raised to below and this invention is explained to it, this invention is not limited at all by these examples. In addition, storage stability evaluation and the physical-properties trial of a paint film were performed to below as follows.

[0041] What flows easily a storage stability denaturation copolymer water distribution object from the time of manufacture was made into O after one-week neglect, and the thing which stopped flowing was made into x.

[0042] Cross cut adhesion test JIS K After creating the test piece which attached the squares according to the approach of the cross cut adhesion test indicated by 5400 and sticking Scotch tape (Nichiban Co., Ltd. article) on the squares, the number of the squares which pull this in a direction 90 degrees promptly, it was made to exfoliate, and did not exfoliate among the squares 100 estimated.

[0043] After putting in the break and making an edge exfoliate until it adjusted the paint film on the peel strength base material and the cutting edge reached the base material with the cutter cutting edge by 1cm width of face, the edge of the paint film which exfoliated was pulled in the direction 180 degrees the rate for 50mm/, and it asked for peel strength.

[0044] The waterproof test piece was compared with the sample of blistering according the appearance immediately after ejection to ASTM D 716-56 after being immersed in underwater [40-degree C] for 240 hours. Moreover, the cross cut adhesion test was performed within 1 hour.

[0045] [The synthetic example 1] (composition of the denaturation copolymer A1)

The crystallinity according [$[\eta]$ in propylene content % and decalin 135 degree C] to 1.93 dl/g and an X diffraction taught 75g of 12% of propylene ethylene copolymers, and toluene 240ml, and the nitrogen purge in a pressurization reaction container system was performed in the pressurization reaction container for 1 hour. [of 60 mols] After heating the reaction container at 145 degrees C and dissolving a copolymer completely, continuation dropping was carried out having covered over coincidence the solution which comes to dissolve 6.9g of maleic anhydrides in toluene 30ml, and the solution which comes to dissolve G t-butyl peroxide 2.4g in toluene 30ml for 4 hours. Kept temperature at 145 degrees C, it was made to react after dropping termination for 2 hours, and the toluene solution of a graft copolymer was obtained. After adding a lot of acetones to the reaction mixture after reaction termination, carrying out the polymer the deposit and ** exception and an acetone's washing repeatedly, reduced pressure drying was carried out. When the obtained graft copolymer (A1) was analyzed, the amount of maleic-anhydride grafts was 4.2%.

[0046] [The synthetic example 2] (water dispersing element manufacture of the denaturation copolymer A1)

The graft copolymer (A1) was dissolved in toluene, and the solution with a polymer concentration of 125g [/l.] was adjusted. 500g of this polymer solution, 500g of distilled water, and 1.44g (NEOPE REXX F-25, Kao Corp. article) of sodium dodecylbenzenesulfonate were mixed, and it stirred for 15 minutes by rotational frequency 10000rpm. Subsequently, 0.72g (high bis-WAKO 304, Wako Pure Chem article) of polyacrylic acid was added, stirring mixing was carried out, and emulsified liquid was obtained. Reduced pressure distilling off of the toluene in this emulsified liquid was carried out by the evaporator, and the water dispersing element of (A1) of 20 % of the weight of polymer concentration was obtained.

[0047] [The synthetic example 3] (composition of the denaturation copolymer B1, and manufacture of a water dispersing element)

The Clayton G-1652 (shell chemistry company make, number-average-molecular-weight = 8.8×10^4 , styrene content = 30 % of the weight) 250 weight section and the toluene 500 weight section which are the hydrogenation object of a styrene butadiene block copolymer were taught to the pressurization reaction container, and the temperature up was carried out to it to 160 degrees C under churning. Subsequently, after dividing and adding the 2-hydroxypropyl acrylate 25 weight section and the G t-butyl peroxide 6.5 weight section over 5 hours, respectively, it was made to react further, agitating at 160 degrees C for 2 hours, and the toluene solution of a graft copolymer was obtained. After adding a lot of acetones to the reaction mixture after reaction termination, carrying out the polymer the deposit and ** exception and an acetone's washing repeatedly, reduced pressure drying was carried out. When the obtained graft copolymer (B1) was analyzed, the amount of grafts of 2-hydroxypropyl acrylate was 3.5%. The obtained denaturation copolymer (B1) was used, and also the water dispersing element of (B1) of 20 % of the weight of polymer concentration was obtained by the same approach as the synthetic example 2.

[0048] [The synthetic example 4] (composition of the denaturation copolymer A2, and manufacture of a water dispersing element)

After putting methyl alcohol 5.8ml in block in 300ml of toluene solutions of the denaturation copolymer (A1) manufactured in the example 1 and adding in them, carry out heating stirring for 2 hours, and it was made to react to them at 145 degrees C, and the toluene solution of a maleic-acid monomethyl ester graft copolymer (A2) was obtained. As a result of checking the rate of esterification by the infrared absorption spectrum, it is 100% of rates of esterification. It turned out that the graft of the maleic-acid monomethyl ester is carried out. Subsequently, this denaturation copolymer was made into the water dispersing element by the same approach as the synthetic example 2.

[0049] [The synthetic example 5] (composition of the denaturation copolymer C1, and manufacture of a

water dispersing element)

The crystallinity according to [data] in propylene content % and decalin [145 degree C] to 1.93 dl/g and an X diffraction taught 75g of 12% of propylene ethylene copolymers, and toluene 240ml, and the nitrogen purge in a pressurization reaction container system was performed in the pressurization reaction container for 1 hour. [of 60 mols] After heating the reaction container at 145 degrees C and dissolving a copolymer completely, continuation dropping was carried out having covered over coincidence the solution which comes to dissolve 2-hydroxypropyl acrylate 7g in toluene 30ml, and the solution which comes to dissolve G t-butyl peroxide 2.4g in toluene 30ml for 4 hours. Kept temperature at 145 degrees C, it was made to react after dropping termination for 2 hours, and the toluene solution of a graft copolymer was obtained. After adding a lot of acetones to the reaction mixture after reaction termination, carrying out the polymer the deposit and ** exception and an acetone's washing repeatedly, reduced pressure drying was carried out. When the obtained graft copolymer (C1) was analyzed, the amount of grafts of 2-hydroxypropyl acrylate was 3.2%. Subsequently, the water dispersing element was obtained by the same approach as the synthetic example 2.

[0050] The water dispersing element 300 weight section of the denaturation copolymer (A1) obtained in the example 2 of [example 1] composition and the water dispersing element 700 weight section of the denaturation copolymer (B1) obtained in the synthetic example 3 were taught to the 1.5l. autoclave, it agitated for 15 minutes by 25 degrees C and 1500 rotations, and the denaturation copolymer obtained the water dispersing element mixture of A1/B1=30/70 by the weight ratio. Spraying spreading was carried out so that it might become the corner guard of the polypropylene (X84S: Grand Polymer company make) which wiped off the front face with the cloth in which isopropyl alcohol was included for the obtained water dispersing element mixture, and was made into clarification with 100 g/m², and stoving was carried out for 10 minutes at 80 degrees C among air oven. It applied so that the object for squares evaluation might set on it and, as for 35 micrometers and the object for exfoliation, desiccation thickness might be set to 100 micrometers in an urethane system coating (R-278; product made from Japanese BIKEMIKARU). After leaving it for 10 minutes at a room temperature, 100-degree C air oven performed printing for 30 minutes. A cross cut adhesion test, peel strength, and a water resistant test were presented with the obtained paint plate. The result was described in Table 1.

[0051] The water dispersing element 700 weight section of a [example 2] denaturation copolymer (A1) and the denaturation (copolymer B) water dispersing element 300 weight section were used, and also the denaturation copolymer obtained the water dispersing element mixture of A1/B1=70/30 by the weight ratio by the same approach as an example 1. The obtained water dispersing element mixture was painted by the same approach as an example 1, and a cross cut adhesion test, measurement of peel strength, and a waterproof trial were presented. The result was described in Table 1.

[0052] The water dispersing element 300 weight section of the denaturation copolymer (A2) obtained in the example 4 of [example 3] composition and the water dispersing element 700 weight section of the denaturation copolymer (B1) manufactured in the synthetic example 3 were used, and also the denaturation copolymer obtained the water dispersing element mixture of A2/B1=30/70 by the weight ratio by the same approach as an example 1. The obtained water dispersing element mixture was painted by the same approach as an example 1, and measurement and the water resistant test of a cross cut adhesion test and peel strength were presented. The result was described in Table 1.

[0053] The water dispersing element 300 weight section of water dispersing element 700 weight of a [example 4] denaturation copolymer (A2) and the denaturation copolymer B1 was used, and also the denaturation copolymer obtained the water dispersing element mixture of A2/B1=70/30 by the weight ratio by the same approach as an example 1. The obtained water dispersing element was painted by the same approach as an example 1, and measurement and the water resistant test of a cross cut adhesion test and peel strength were presented. The result was described in Table 1.

[0054] The water dispersing element 700 weight section of the denaturation copolymer (C1) manufactured in the example 5 of [example 5] composition and the water dispersing element 300 weight section of the denaturation copolymer (A1) manufactured in the synthetic example 2 were used, and also the denaturation copolymer obtained the water dispersing element mixture of C1/A1=70/30 by the weight ratio by the same approach as an example 1. The obtained water dispersing element was painted by the same approach as an example 1, and measurement and the water resistant test of a cross cut adhesion test and peel strength were presented. The result was described in Table 1.

[0055] The water dispersing element 300 weight section of a [example 6] denaturation copolymer (C1) and the water dispersing element 700 weight section of a denaturation copolymer (A1) were used, and also the

denaturation copolymer obtained the water dispersing element mixture of C1/A1=30/70 by the weight ratio by the same approach as an example 1. The obtained water dispersing element mixture was painted by the same approach as an example 1, and measurement and the water resistant test of a cross cut adhesion test and peel strength were presented. The result was described in Table 1.

[0056] The water dispersing element 700 weight section of the denaturation copolymer (A2) manufactured in the example 4 of [example 7] composition and the water dispersing element 300 weight section of the denaturation copolymer (C1) manufactured in the synthetic example 5 were used, and also the denaturation copolymer obtained the water dispersing element mixture of C1/A2=30/70 by the weight ratio by the same approach as an example 1. The obtained water dispersing element mixture was painted by the same approach as an example 1, and measurement and the water resistant test of a cross cut adhesion test and peel strength were presented. The result was described in Table 1.

[0057] The water dispersing element 300 weight section of the denaturation copolymer (A2) manufactured in the example 4 of [example 8] composition and the water dispersing element 700 weight section of the denaturation copolymer (C1) manufactured in the synthetic example 5 were used, and also the denaturation copolymer obtained the water dispersing element mixture of C1/A2=70/30 by the weight ratio by the same approach as an example 1. The obtained water dispersing element mixture was painted by the same approach as an example 1, and measurement and the water resistant test of a cross cut adhesion test and peel strength were presented. The result was described in Table 1.

[0058] The water dispersing element of the denaturation copolymer (A1) obtained in the example 2 of the [example 1 of comparison] composition was painted independently, and also finishing paint was performed by the same approach as an example 1, and measurement and the water resistant test of a cross cut adhesion test and peel strength were presented. The result was described in Table 2.

[0059] The water dispersing element of the denaturation copolymer (B1) obtained in the example 3 of the [example 2 of comparison] composition was painted independently, and also finishing paint was performed by the same approach as an example 1, and measurement and the water resistant test of a cross cut adhesion test and peel strength were presented. The result was described in Table 2.

[0060] The water dispersing element of the denaturation copolymer (A2) obtained in the example 4 of the [example 3 of comparison] composition was painted independently, and also finishing paint was performed by the same approach as an example 1, and measurement and the water resistant test of a cross cut adhesion test and peel strength were presented. The result was described in Table 2.

[0061] The water dispersing element of the denaturation copolymer (C1) obtained in the example 5 of the [example 4 of comparison] composition was painted independently, and also finishing paint was performed by the same approach as an example 1, and measurement and the water resistant test of a cross cut adhesion test and peel strength were presented. The result was described in Table 2.

[0062] A water dispersing element was not painted as a [example 5 of comparison] primer, and also it painted by the same approach as an example 1, and measurement and the water resistant test of a cross cut adhesion test and peel strength were presented. The result was described in Table 2.

[0063]

[Table 1]

	貯蔵 安定性	初 期		耐水試験後	
		基準値*1	剥離強度*2	外観*3	基準値*1
実施例 1	○	100	10.5	>8F	100
実施例 2	○	100	17.7	>8F	100
実施例 3	○	100	12.3	>8F	100
実施例 4	○	100	13.5	>8F	100
実施例 5	○	100	11.4	>8F	100
実施例 6	○	100	15.0	>8F	100
実施例 7	○	100	12.6	>8F	100
実施例 8	○	100	10.8	>8F	100

[0064]

*1 Cross cut adhesion test : X / 100*2 Peel strength: N/cm*3 ASTM D 716-56 [0065]

[Table 2]

	貯蔵 安定性	初 期		耐水試験後	
		基準値*1	剥離強度*2	外観*3	基準値*1
比較例 1	×	100	8.8	>8F	100
比較例 2	○	100	18.5	4F	100
比較例 3	×	100	9.8	>8F	100
比較例 4	○	100	4.5	>8F	100
比較例 5	○	0	0.1	—	—

[0066]

*1 Cross cut adhesion test : X / 100*2 Peel strength: N/cm*3 ASTM D 716-56 [0067]

[Effect of the Invention] The aqueous dispersing element of this invention can form the paint film which has good storage stability, and has good adhesion and adhesion to top coat or mold goods, and was excellent also in the water resisting property after paint. The aqueous dispersing element of this invention is suitable for the primer for paint. Moreover, since an organic solvent is not contained, work environment in works is not worsened.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-29673

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月2日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 8 L 23/26		C 0 8 L 23/26
C 0 8 J 3/03	C E S	51/00
3/075	C E S	51/06
C 0 8 L 51/00		B 0 5 D 7/24 3 0 2 G
51/06		C 0 8 J 3/03 C E S
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平9-183290

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月9日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 斉藤 忠雄

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 時田 卓

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 頼広 邦彦

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中嶋 重光

(54) 【発明の名称】 水分散体及びその用途

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】樹脂成形品、特にポリオレフィンに密着性が良好な水分散体の提供。

【解決手段】変性共重合体(A) 10~90重量部に対して、(B)及び(C)から選ばれる変性共重合体を90~10重量部含有する水分散体。

(A) α -オレフィン共重合体に、モノオレフィンジカルボン酸及びその無水物ならびにモノオレフィンジカルボン酸のモノアルキルエステルから選ばれる少なくとも1種を0.5~15重量%グラフト共重合した変性共重合体。

(B) ポリスチレン-ポリ共役ジエン-ポリスチレンのトリブロック共重合体またはその水添物に、水酸基を有する α 、 β -不飽和ビニル単体をグラフト共重合させる変性共重合体。

(C) α -オレフィン共重合体に水酸基を有する α 、 β -不飽和ビニル単体を0.1~25重量%含むようにグラフト共重合させる変性共重合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】変性共重合体(A)10~90重量部に対して、(B)及び(C)から選ばれる少なくとも1種の変性共重合体を90~10重量部含有する水分散体。

(A) X線回折による結晶化度が20%以下の α -オレフィン共重合体に、モノオレフィンジカルボン酸及びその無水物ならびにモノオレフィンジカルボン酸のモノアルキルエステルから選ばれる少なくとも1種を0.5~15重量%グラフト共重合した変性共重合体。

(B) ポリスチレン-ポリ共役ジエン-ポリスチレンのトリブロック共重合体またはその水添物に、水酸基を有する α 、 β -不飽和ビニル単量体を0.1~25重量%含むようにグラフト共重合させてなる変性共重合体。

(C) α -オレフィン共重合体に水酸基を有する α 、 β -不飽和ビニル単量体を0.1~25重量%含むようにグラフト共重合させてなる変性共重合体。

【請求項2】前記 α -オレフィン共重合体が、プロピレン・エチレン共重合体であることを特徴とする請求項1に記載の水分散体。

【請求項3】請求項第1項に記載する水分散体を有効成分とする塗装用プライマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水分散体に関し、特に成形品に下塗して成形品の表面への塗料の付着性を向上させることが出来る水分散体に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリプロピレン等のポリオレフィンの成形品の表面に塗料を塗布したり、他の樹脂層を形成して、その付加価値を高めることが行なわれている。ところで、ポリオレフィンは極性が小さく、塗料との付着性が悪いので、予めクロム酸処理、火炎処理、コロナ処理、プラズマ処理、溶剤処理などの方法によってポリオレフィン成形品の表面の塗料に対する付着性を改良することが行なわれている。しかし、これらの方法では複雑な処理を要したり、腐食性の薬品を使用するので危険をとめない、又、安定した付着力を得るためには厳しい工程管理が必要であるという欠点を有している。

【0003】これらの欠点を改良する有効な方法として、成形品表面を下塗剤等で処理する方法があり、その下塗剤として各種の組成物が提案されている。本出願人は、先に、特定のプロピレン・エチレン共重合体のマレイン酸またはその無水物をグラフトしてなる変性体を有機溶媒に溶解してなる表面処理剤(特公昭62-21027号)を提案した。また、X線回折による結晶化度が20%以下の α -オレフィン共重合体にモノオレフィンジカルボン酸モノアルキルエステルを0.5ないし15重量%グラフト共重合した変性重合体を有機溶媒に溶解してなることを特徴とする表面処理剤(特公昭61-11250号)を提案した。また、スチレン・ブタジエン

ブロック共重合体またはその水素添加物を水酸基を有する α 、 β -不飽和ビニル単量体を0.05~25重量%グラフト共重合した変性変性重合体を有機溶媒に溶解してなることを特徴とする表面処理剤(特公平2-110168号)を提案した。

【0004】また水分散体として、特定のプロピレン・エチレン共重合体のマレイン酸またはその無水物を0.5~15重量%グラフトした変性体を水分散体としてなる表面処理剤(特開平4-39350号)を提案した。また、スチレン・ブタジエンブロック共重合体またはその水素添加物を水酸基を有する α 、 β -不飽和ビニル単量体を0.05~25重量%グラフト共重合した変性重合体を水分散体としてなることを特徴とする表面処理剤(特開平4-39314号)を提案した。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、近年、工場内の作業環境を良好に保つために揮発性有機溶媒の使用量を低下させることが望まれている。そこで、本発明の目的は、この様な要求に答えるために良好な密着性及び耐水性などの二次密着性を保持しつつ貯蔵安定性の良好な、有機溶媒を含有しないために工場内の作業環境を悪化させる原因とならない、下塗剤として好適な水分散体を提供することにある。

【0006】

【問題を解決するための手段】本発明はこの様な要求に答えるために良好な密着性及び耐水性、貯蔵安定性を保持したまま、用いる下塗剤を水分散体にしたことを特徴とする表面処理剤を提供するものである。すなわち、本発明は変性共重合体(A)10~90重量部に対して

(B)及び(C)から選ばれる少なくとも1種の変性共重合体を90~10重量部含有する水分散体である。(A)はX線回折による結晶化度が20%以下の α -オレフィン共重合体に、モノオレフィンジカルボン酸及びその無水物ならびにモノオレフィンジカルボン酸のモノアルキルエステルから選ばれる少なくとも1種を0.5~15重量%グラフト共重合した変性共重合体である。(B)はポリスチレン-ポリ共役ジエン-ポリスチレンのトリブロック共重合体またはその水添物に、水酸基を有する α 、 β -不飽和ビニル単量体を0.1~25重量%含むようにグラフト共重合させてなる変性重合体である。(C)は α -オレフィン共重合体に水酸基を有する α 、 β -不飽和ビニル単量体を0.1~25重量%含むようにグラフト共重合させてなる変性共重合体である。以下、本発明を詳細に説明する。

【0007】(変性共重合体(A)に用いられる原料共重合体)本発明の水分散体の主成分の1つである変性重合体(A)の原料となる α -オレフィン共重合体は、エチレン・プロピレン共重合体、あるいはエチレンまたはプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体である。該他の α -オレフィンとしては、例えば、1-ブテン、

1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等が挙げられる。これらの α -オレフィン共重合体としては、エチレンおよびプロピレンと他の α -オレフィンの3元共重合体が用いられてもよい。

【0008】また、この共重合体は、X線回折による結晶化度が20%以下、好ましくは2~20%、特に好ましくは、5~18%の範囲のものである。結晶化度が20%以下であると、有機溶媒に溶解しやすく、溶液変性によるグラフト重合が可能であり、又、後述の溶媒置換法による水分散体への変換が容易であるので好ましい。結晶化度が20%以下のものであれば共重合体を構成する α -オレフィンの種類は特に限定されないが、それらの中でもエチレン・プロピレン共重合体及び、プロピレン・ブテン・エチレン共重合体が好ましい。プロピレン含量は90~10モル%、特に80~40モル%が好ましい。これらの共重合体の分子量は極限粘度 $[\eta]$ (135℃、溶媒：デカリン)が0.3~20dl/g、特に0.3~12dl/gの範囲にあるものが好ましい。

【0009】(変性共重合体(A)に用いられるグラフトモノマー)本発明で用いられる変性重合体(A)に於て、前記 α -オレフィン共重合体にグラフト共重合されるグラフト共重合単位は、モノオレフィンジカルボン酸及びその無水物ならびにモノオレフィンジカルボン酸のモノアルキルエステルから選ばれる少なくとも1種である。モノオレフィンジカルボン酸としては、例えばマレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、3-メチル-2-ペンテン・二酸、2-メチル-2-ペンテン・二酸、2-ヘキセン・二酸等が挙げられる。また、これらの無水物及びカルボキシル基の1つがアルキルアルコールによりエステル化されたものも同様で使用する。

【0010】この際エステル化率(完全ジエステル化率を200%とする)は45~100%、好ましくは80~100%である。エステル化率が45%以上、特に80%以上であると、変性共重合体の貯蔵安定性が良好であり、また、100%以下であると、耐水性が良好である。前記アルキル基とは C_nH_{2n+1} の一般式で表わされるもので例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、イソプロピル基等である。このモノオレフィンジカルボン酸モノアルキルエステルグラフト変性共重合体は例えば、モノオレフィンジカルボン酸モノアルキルエステルを α -オレフィン共重合体にグラフト共重合する方法、モノオレフィンジカルボン酸もしくはその無水物を、 α -オレフィン共重合体にグラフト共重合した後に、アルキルアルコールによりカルボン酸基の1つをエステル化する方法等によって得ることができる。

【0011】グラフト量、即ち、変性共重合体(A)において、モノオレフィンジカルボン酸、その無水物及び

モノオレフィンジカルボン酸モノアルキルエステルの変性共重合体Aに占める割合は、0.5ないし15重量%、特に3ないし10重量%が好ましい。塗料等との付着性、耐揮発油性の点から0.5重量%以上、特に3重量%以上であることが好ましい。また、グラフト量が15重量%以下であると、グラフト変性共重合体の $[\eta]$ の減少の度合いが少なくなるため、凝集力の低下や塗膜の耐水性の低下を避けることができる。このグラフト変性共重合体の結晶化度は未変性の α -オレフィン共重合体の結晶化度に比べ殆ど変化しないかわずかに小さくなる程度である。

【0012】(変性共重合体(B)に用いられる原料共重合体)変性共重合体(B)に用いられるポリスチレン-ポリ共役ジエン-ポリスチレンのトリブロック共重合体、またはその水添物としては、1個以上のスチレンに由来する繰り返し構造単位であるスチレン重合体ブロックと、1個以上の共役ジエンに由来するポリ共役ジエンを含む共重合体であり、共役ジエンとしてはブタジエン、イソプレンが望ましい。これらのトリブロック共重合体ないしその水添物の製法としては、例えばUSP 3,265,765号明細書、特開昭61-192743号公報、特公昭43-6636号公報、特公昭45-20504号公報、特公昭48-3555号公報等に記載の方法を挙げることができる。ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン共重合体の具体例としては、クレイトン1101や1103(いずれもシェル化学製)、またこのポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン共重合体の水添物としては、たとえばクレイトンG-1652が挙げられる。ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレン共重合体としてはクラブレンLIR-300、LIR-310(いずれもクラレ製)、またその水添物としてはセフトン2002、2003(いずれもクラレ製)が挙げられる。また上記ポリスチレン-ポリ共役ジエン-ポリスチレン共重合体またはその水添物の重量平均分子量(測定法：テトラヒドロフランを溶媒として40℃でGPCによって測定)は5000~200000が望ましく、特に20000~100000が望ましい。分子量分布は1.05~1.0が望ましく、特に1.05~3.0のものが望ましい。スチレン含量は、本発明の水性分散体の塗膜の付着性、剥離強度、低温特性、べたつき性の観点等から10~60重量%、特に12~55重量%が好ましい。

【0013】(変性共重合体(B)に用いられるグラフトモノマー)変性共重合体(B)に用いられる水酸基を有する α,β -不飽和ビニル単量体としては、1価のアルコールの(メタ)アクリル酸エステルまたは多価アルコールのモノ(メタ)アクリル酸エステルが好ましく用いられる。従ってビニル単量体としては、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル

(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスロールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、テトラエチロールエタンモノ(メタ)アクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。また、10-ウンデセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、2-メタノールノルボルネン、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、N-メチロールアクリルアミド、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、グリセリンモノアリルエーテル、アリルアルコール、アリロキシエタノール等も用いることができる。

【0014】変性共重合体(B)において、水酸基を有する α 、 β 不飽和ビニル単量体は、0.1~25重量%、好ましくは1~10重量%含有されるように、ポリ

スチレン-ポリ共役ジエン-ポリスチレンブロック共重合体にグラフト共重合されて変性重合体を構成する。
【0015】(変性共重合体(C)に用いられる原料共重合体)変性共重合体(C)に用いられる α -オレフィン共重合体としては、変性共重合体(A)で用いられた α -オレフィン共重合体と同様のもの、即ち、エチレン・プロピレン共重合体、あるいはエチレンまたはプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体を挙げることができる。該他の α -オレフィンとしては、例えば、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等が挙げられる。これらの α -オレフィン共重合体としては、エチレンおよびプロピレンと他の α -オレフィンの3元共重合体が用いられてもよい。

【0016】また、この共重合体は、X線回折による結晶化度が20%以下、好ましくは2~20%、特に好ましくは、5~18%の範囲のものである。結晶化度が20%以下であると、有機溶媒に溶解しやすく、溶液変性によるグラフト重合が可能であり、又、後述の溶媒置換法による水分散体への変換が容易であるので好ましい。結晶化度が20%以下のものであれば共重合体を構成する α -オレフィンの種類は特に限定されないが、それらの中でもエチレン・プロピレン共重合体及び、プロピレン・ブテン・エチレン共重合体が好ましい。プロピレン含量は90~10モル%、特に80~40モル%が好ましい。これらの共重合体の分子量は極限粘度 $[\eta]$ (135℃、溶媒:デカリン)が0.3~20dl/g、特に0.3~12dl/gの範囲にあるものが好ましい。

【0017】(変性共重合体(C)に用いられるグラフトモノマー)変性共重合体(C)に用いられるグラフト

モノマーは水酸基を有する α 、 β 不飽和ビニル単量体であり、変性共重合体(B)で用いられるグラフトモノマーと同様のモノマーを例示することができる。

【0018】変性共重合体(C)において、水酸基を有する α 、 β 不飽和ビニル単量体は、0.1~25重量%、好ましくは1~10重量%含有されるように、 α -オレフィン共重合体にグラフト共重合されて変性重合体を構成する。

【0019】(変性共重合体(A)、(B)、(C)の製法)前記 α -オレフィン共重合体にモノオレフィンジカルボン酸、モノオレフィンジカルボン酸無水物、モノオレフィンジカルボン酸モノアルキルエステル等のモノマーをグラフト共重合する方法(変性共重合体(A)の製法)、前記ポリスチレン-ポリ共役ジエン-ポリスチレンのトリブロック共重合体またはその水添物に水酸基を有する α 、 β 不飽和ビニル単量体をグラフト共重合する方法(変性共重合体(B)の製法)、前記 α -オレフィン共重合体に水酸基を有する α 、 β 不飽和ビニル単量体をグラフトする方法(変性共重合体(C)の製法)としては、種々の公知の方法を例示することができる。この方法としては、例えば原料共重合体を反応に不活性な有機溶媒に溶解し、前記モノマー及びラジカル重合開始剤を添加して加熱攪拌することによりグラフトする方法、原料共重合体を加熱により熔融し、該熔融物にモノマー及びラジカル重合開始剤を添加し攪拌することによりグラフト共重合する方法、あるいは各成分を押し出し機に供給してグラフト共重合する方法、該原料共重合体のパウダーに前記モノマー及びラジカル重合開始剤を有機溶剤に溶解した溶液を含浸させた後、パウダーが溶解しない温度まで加熱し、グラフト共重合する方法等を挙げることができる。中でも、反応に不活性な有機溶剤中、加熱攪拌下に行なうことが好ましい。グラフト共重合の好適条件の1例を以下に記す。

【0020】有機溶媒1リットルに対して原料共重合体を0.01ないし0.5kg、好ましくは0.1ないし0.4kg溶解してなる共重合体溶液に、1ないし100ミリモル/min./kg-共重合体、好ましくは2ないし20ミリモル/min./kg-共重合体の割合で前記のグラフトモノマーを逐次滴下する。またラジカル重合開始剤も同時に逐次添加が好ましく、添加速度は約 5×10^{-3} ないし50ミリモル/min./kg-共重合体、特に 10^{-3} ないし5ミリモル/min./kg-共重合体が好ましい。ラジカル重合開始剤のグラフトモノマーに対するモル比は、約1/100ないし60/100、特に約1/20ないし1/2とすることが好ましい。グラフト反応は共重合体溶液を加熱し攪拌下に行なうことが好ましい。反応温度は50℃以上、特に、80ないし200℃の範囲が好ましく、特に変性共重合体(A)(C)の製法の場合、反応温度は共重合体の融点以上特に120ないし160℃の範囲が好まし

い。反応時間は2ないし10時間が通常である。反応方式は、回分式、連続式のいずれでも良いが、グラフト共重合を均一に行なうためには、回分式が好ましい。

【0021】しかし、グラフト共重合反応は、該原料共重合体の軟化点以上の反応温度であれば、無溶剤下でも、グラフトモノマーおよびラジカル重合開始剤の存在下に該原料共重合体を加熱溶融し、強撹拌することによっても行なうことができる。さらに、該原料共重合体、グラフトモノマーおよびラジカル重合開始剤を予め混合し、これを押し出し機を用いて、グラフト共重合する事もできる。これらの不活性溶媒の不存在下に行なう方法に於て、グラフトモノマー及びラジカル重合開始剤の使用量、並びに両者の使用割合等は、前記の不活性溶媒の存在下に行なう方法と同様である。

【0022】グラフト反応に用いられるラジカル重合開始剤は、 α -オレフィン共重合体と前記モノマーとの反応を促進するものであれば何れでも良いが、特に有機ベルオキシド、有機ベルエステルが好ましい。具体的には、ベンゾイルベルオキシド、ジクロルベンゾイルベルオキシド、ジクミルベルオキシド、ジ-tert-ブチルベルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベルオキシベンゾエート)ヘキシン-3,1,4-ビス(tert-ブチルベルオキシイソプロピル)ベンゼン、ラウロイルベルオキシド、tert-ブチルベルアセテート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルベルオキシ)ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルベルオキシド)ヘキサン、tert-ブチルベンゾエート、tert-ブチルベルフェニルアセテート、tert-ブチルベルイソブチレート、tert-ブチルベルsec-オクトエート、tert-ブチルベルビバレート、クミルベルビバレート及びtert-ブチルベルジエチルアセテートがあり、その他アゾ化合物、例えばアゾビス-イソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチロニトリルがある。これらのうちでは、ジクミルベルオキシド、ジ-tert-ブチルベルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルベルオキシ)ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルベルオキシ)ヘキサン、1,4-ビス(tert-ブチルベルオキシイソプロピル)ベンゼン等のジアルキルベルオキシドが好ましい。

【0023】有機溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族系炭化水素、トリクロルエチレン、パークロルエチレン、ジクロルエチレン、クロルベンゼン等の塩素系炭化水素があり、中でも芳香族系炭化水素が好ましく、アルキル置換芳香族炭化水素が特に好ましい。

【0024】(水性分散体)本発明では、得られた変性共重合体を水分散体として用いる。水分散体の製造方法

としては、樹脂、水、乳化剤を一括添加して乳化を行なうドラム乳化法、樹脂を予め粉砕しておき乳化剤とともに水に分散させる粉砕法、有機溶剤に溶解した樹脂と乳化剤及び水を混合した後有機溶剤を除去する溶媒置換法、ホモキサーを用いて乳化を行なうホモキサー法、転相法等を挙げることができ、これらは、使用するグラフト共重合体の物性によって選択される。

【0025】用いる界面活性剤としては、非イオン系及びアニオン系界面活性剤を挙げることができる。前者としては例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンエステル、ポリオキシエチレンアルキルアミンエーテル等を示すことができる。また後者としては脂肪酸塩、高級アルコール硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートを挙げることができ、特にアルキルベンゼンスルホン酸ソーダが好ましい。界面活性剤の添加量は、樹脂成分に対し0.05ないし10重量%が好ましく特に0.1ないし7重量%が好ましい。0.05重量%未満で用いると樹脂の分散状態が悪く又、10重量%以上用いると、生成する水分散体の基材との密着性が悪くなる。

【0026】本発明の水性分散体中における変性共重合体と水の使用割合は、変性共重合体5~70重量部に対して、水95~30重量部の割合の範囲の中で適宜選択される。特に、本発明の水性分散体を噴霧塗布する場合には、塗布面に塗りむらが生じにくく、塗膜の付着性のばらつきが生じにくく、また、形成される塗膜の層が厚くならないため、例えば、プライマーとして使用した場合に塗装後の塗膜の平滑性が良好となる点で3~45重量%が好ましい。

【0027】前述の α -オレフィン共重合体にモノオレフィンジカルボン酸およびその無水物、またはモノオレフィンジカルボン酸のモノアルキルエステルをグラフト共重合した変性共重合体(A)を水分散体にしたものをそれぞれ単独で用いると貯蔵安定性が悪く1ヶ月以内に凝集、または著しく増粘し使用出来なくなる。また、ポリスチレン-ポリ共役ジエン-ポリスチレン共重合体に α 、 β -不飽和ビニル単量体をグラフト重合した変性共重合体(B)の水分散体は、塗装後の耐水性が悪く屋外での使用が出来ない欠点がある。しかし、AとBの水分散体を混合して使用することで、貯蔵安定性の改良と同時に耐水性の改良を行うことが出来る。その混合比率はA/Bが重量比で90/10~10/90が望ましく、特に70/30~30/70が最も望ましい。

【0028】また α -オレフィン共重合体に α 、 β -不飽和ビニル単量体をグラフト重合した変性共重合体(C)の水分散体は単独で使用する、上塗り塗装した時の付着性評価の1つの手段である剥離強度が低く実使

用に課題がある。しかし、Cの水分散体とAの水分散体を混合して使用することで付着性及び貯蔵安定性の改良を行うことが出来る。C/Aの混合比率は重量比で90/10~10/90が望ましく、特に70/30~30/70が望ましい。

【0029】該水分散体には、必要に応じ増粘剤、塩基性物質、消泡剤等を添加することができる。また、素材との濡れ性を改良するために必要に応じて有機溶剤を添加することもできる。

【0030】増粘剤としては、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸カリウム、アルギン酸ナトリウム等のアルギン酸塩、ベントナイトクレー等の鉱物性増粘剤、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸アンモニウム、アクリルエマルジョンコポリマー架橋アクリルエマルジョンコポリマー等のアクリル酸系増粘剤、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の繊維素誘導体を挙げることができるが特に、カルボキシメチルセルロースが好ましい。

【0031】消泡剤としては、ヒマシ油、大豆油、アマニ油等の植物油、スピンドル油、流動パラフィン等の鉱物油、ステアリン酸、オレイン酸等の脂肪酸、オレイルアルコール、ポリオキシアルキレングリコール、オクチルアルコール等のアルコール類、エチレングリコールジステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等の脂肪酸エステル、トリブチルホスフェート、ソディウムオクチルホスフェート等のリン酸エステル、ポリオキシアルキレンアミド等のアミド類、ステアリン酸アルミニウム、オレイン酸カリウム、ステアリン酸カルシウム等の金属石鹸、ジメチルシリコン、ポリエーテル変性シリコン等のシリコン類、ジアミルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン等のアミン類を挙げることができる。

【0032】本発明による水分散体は、必要に応じて、酸化防止剤、耐候安定剤、耐熱防止剤等の各種安定剤、酸化チタンや有機顔料等の着色剤、カーボンブラック、フェライト等の導電性付与剤等の成分を含有していてもよい。

【0033】本発明による水分散体は、ポリオレフィンやその他の重合体からなる成形品の表面に塗布し、その表面への塗料の付着性を改善する等のために用いられる。特に、本発明による水分散体は、例えば、高圧法ポリエチレン、中低圧法ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチル-ペンテン、ポリスチレン等のポリオレフィンや、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・プロピレン・ジエンモノマー共重合体などのポリオレフィン共重合体からなる成形品に好適に用いることができる。

【0034】さらに本発明による水分散体は、上記した

ポリオレフィンやその重合体以外にも、ポリプロピレンと合成ゴムからなる成形品、ポリアミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂等からなる自動車用バンパー等の成形品、さらには鋼板や電着処理鋼板等の表面処理にも用いることが出来る。また、ポリウレタン樹脂、脂肪酸変性ポリエステル樹脂、オイルフリーポリエステル樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等を主成分とする塗料、プライマー、接着剤等を塗布した表面に下塗り、その表面への塗料等の付着性を改善するとともに、鮮映性、低湿衝撃性等に優れた塗膜を形成するのにも用いられる。

【0035】本発明による水分散体は、これが適用される成形品がタルク、亜鉛華、ガラス繊維、チタン白、硫酸マグネシウム等の無機充填剤、顔料等が配合されている場合に、特に塗膜の付着性の良いプライマー塗膜を形成する。又、成形品も、上記以外に種々の安定剤、紫外線吸収剤、塩酸吸収剤等が配合されていても良い。

【0036】好ましく用いられる安定剤としては、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、テトラキス〔メチレン(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナート)〕メタン、メタオクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェノール)ブタン等のフェノール系安定剤、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート等のイオウ系安定剤、トリデシルホスファイト、トリノニルフェニルホスファイト等のリン系安定剤を挙げることができる。

【0037】好ましく用いられる紫外線吸収剤としては、例えば、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-エチルヘキシル-2-シアノー-3, 3-ジフェニルアクリレート、バラオクチルフェニルサリチレート等を挙げることができる。塩酸吸収剤としては、例えば、ステアリン酸カルシウム等が好ましく用いられる。

【0038】本発明による水性分散体は、成形品への噴霧塗布に好適であり、例えば、スプレーガンにて成形品表面に吹き付けられる。成形品への塗布は常温で良く、塗布した後、自然乾燥や加熱強制乾燥等、適宜の方法によって乾燥され、塗膜を形成する。

【0039】この様に、成形品表面に本発明による水性分散体を塗布し、乾燥させた後、その成形品には、静電

塗装、吹き付け塗装、刷毛塗り等の方法によって塗料が塗布される。これらの塗料は、下塗りした後、上塗りする方法で塗布してもよい。塗料を塗布した後、塗料は、ニクロム線、赤外線、高周波加熱等の通常の方法によって塗膜を硬化させて、製品としての成形品を得る。塗膜硬化の方法は、成形品の材質、形状、塗料の性状等によって適宜選ばれる。

【0040】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。尚、以下において、貯蔵安定性評価、塗膜の物性試験は、次のようにして行なった。

【0041】貯蔵安定性

変性共重合体水分散物を製造時から1週間放置後、容易に流動するものを○、流動しなくなったものを×とした。

【0042】碁盤目試験

JIS K 5400に記載されている碁盤目試験の方法に準じて碁盤目を付けた試験片を作成し、セロテープ（ニチバン（株）品）を碁盤目上に張り付けた後、これを速やかに90度方向に引っ張って剥離させ、碁盤目100の内、剥離されなかった碁盤目数にて評価した。

【0043】剥離強度

基材上に塗膜を調整し、1cm幅にてカッター刃にて基材に刃が届くまで切れ目をいれ、端部を剥離させた後、その剥離した塗膜の端部を50mm/分の速度で180度方向に引っ張って、剥離強度を求めた。

【0044】耐水性

試験片を40℃の水中に240時間浸漬した後、取り出し直後の外観をASTMD716-56によるフクレの見本と比較した。また1時間以内に碁盤目試験を行なった。

【0045】【合成例1】（変性共重合体A1の合成）
加圧反応容器に、プロピレン含量60モル%、デカリン135℃における $[\eta]$ が1.93dl/g、X線回折による結晶化度が12%のプロピレン・エチレン共重合体75gと、トルエン240mlとを仕込み、加圧反応容器系内の窒素置換を1時間行なった。反応容器を145℃に加熱して、共重合体を完全に溶解させた後、無水マレイン酸6.9gをトルエン30mlに溶解してなる溶液及び、ジ-*t*-ブチルペルオキシド2.4gをトルエン30mlに溶解してなる溶液を、同時に4時間かけて連続滴下した。滴下終了後、温度を145℃に保って2時間反応させ、グラフト共重合体のトルエン溶液を得た。反応終了後、反応混合物に大量のアセトンを加え、ポリマーを析出、濾別し、アセトンで繰り返し洗浄した後、減圧乾燥した。得られたグラフト共重合体（A1）を分析したところ、無水マレイン酸グラフト量が4.2%であった。

【0046】【合成例2】（変性共重合体A1の水分散

体製造)

グラフト共重合体（A1）をトルエンに溶解し、ポリマー濃度125g/lの溶液を調整した。このポリマー溶液500g、蒸留水500g、及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（ネオベレックスF-25、花王（株）品）1.44gを混合し、回転数10000rpmで15分間攪拌した。ついでポリアクリル酸（ハイビスワコー304、和光純薬品）0.72gを加え、攪拌混合し乳化液を得た。この乳化液中のトルエンをエバレータで減圧留去し、ポリマー濃度20重量%の（A1）の水分散体を得た。

【0047】【合成例3】（変性共重合体B1の合成と水分散体の製造）

加圧反応容器に、スチレン・ブタジエンブロック共重合体の水素添加物であるクレイトンG-1652（シェル化学社製、数平均分子量=8.8×10⁴、スチレン含有量=30重量%）250重量部およびトルエン500重量部を仕込み、攪拌下に160℃まで昇温した。次いで、2-ヒドロキシプロピルアクリレート25重量部およびジ-*t*-ブチルペルオキシド6.5重量部を、それぞれ5時間かけて分割して加えた後、さらに、160℃で2時間攪拌しながら反応させ、グラフト共重合体のトルエン溶液を得た。反応終了後、反応混合物に大量のアセトンを加え、ポリマーを析出、濾別し、アセトンで繰り返し洗浄した後、減圧乾燥した。得られたグラフト共重合体（B1）を分析したところ、2-ヒドロキシプロピルアクリレートのグラフト量が3.5%であった。得られた変性共重合体（B1）を使用した他は合成例2と同じ方法によりポリマー濃度20重量%の（B1）の水分散体を得た。

【0048】【合成例4】（変性共重合体A2の合成と水分散体の製造）

実施例1で製造した変性共重合体（A1）のトルエン溶液300mlに、メチルアルコール5.8mlを一括して添加した後、145℃で2時間加熱攪拌して反応させ、マレイン酸モノメチルエステルグラフト共重合体（A2）のトルエン溶液を得た。エステル化率を赤外線吸収スペクトルにより確認した結果、エステル化率100%のマレイン酸モノメチルエステルがグラフトされていることがわかった。ついで、合成例2と同様の方法でこの変性共重合体を水分散体にした。

【0049】【合成例5】（変性共重合体C1の合成と水分散体の製造）

加圧反応容器に、プロピレン含量60モル%、デカリン135℃における $[\eta]$ が1.93dl/g、X線回折による結晶化度が12%のプロピレン・エチレン共重合体75gと、トルエン240mlとを仕込み、加圧反応容器系内の窒素置換を1時間行なった。反応容器を145℃に加熱して、共重合体を完全に溶解させた後、2-ヒドロキシプロピルアクリレート7gをトルエン30m

1に溶解してなる溶液及び、ジ-*t*-ブチルペルオキシド2.4gをトルエン30mlに溶解してなる溶液を、同時に4時間かけて連続滴下した。滴下終了後、温度を145℃に保って2時間反応させ、グラフト共重合体のトルエン溶液を得た。反応終了後、反応混合物に大量のアセトンを加え、ポリマーを析出、濾別し、アセトンで繰り返し洗浄した後、減圧乾燥した。得られたグラフト共重合体(C1)を分析したところ、2-ヒドロキシプロピルアクリレートグラフト量が3.2%であった。ついで、合成例2と同様の方法で水分散体を得た。

【0050】[実施例1] 合成例2で得られた変性共重合体(A1)の水分散体300重量部と合成例3で得られた変性共重合体(B1)の水分散体700重量部を1.5リットルのオートクレーブに仕込み、25℃、1500回転で15分間攪拌して変性共重合体が重量比でA1/B1=30/70の水分散体混合物を得た。得られた水分散体混合物を、イソプロピルアルコールを含ませた布で表面を拭き取り清浄にしたポリプロピレン(X84S:(株)グランドポリマー社製)の角板に100g/m²となるように噴霧塗布し、エアオープン中80℃で10分間加熱乾燥した。その上にウレタン系塗料(R-278;日本ビーケミカル社製)を基盤目評価用は乾燥膜厚が35μm、剥離用は100μmになるように塗布した。室温で10分間放置した後、100℃のエアオープンで30分間焼付けを行なった。得られた塗装板を、基盤目試験、剥離強度及び耐水試験に供した。結果を表1に記した。

【0051】[実施例2] 変性共重合体(A1)の水分散体700重量部と、変性共重合体(B)水分散体300重量部を用いた他は、実施例1と同じ方法で変性共重合体が重量比でA1/B1=70/30の水分散体混合物を得た。得られた水分散体混合物を実施例1と同様の方法により塗装し、基盤目試験、剥離強度の測定、耐水性試験に供した。結果を表1に記した。

【0052】[実施例3] 合成例4で得られた変性共重合体(A2)の水分散体300重量部と合成例3で製造した変性共重合体(B1)の水分散体700重量部を用いた他は実施例1と同じ方法で変性共重合体が重量比でA2/B1=30/70の水分散体混合物を得た。得られた水分散体混合物を実施例1と同様の方法で塗装し、基盤目試験、剥離強度の測定及び耐水試験に供した。結果を表1に記した。

【0053】[実施例4] 変性共重合体(A2)の水分散体700重量と変性共重合体B1の水分散体300重量部を用いた他は実施例1と同じ方法で変性共重合体が重量比でA2/B1=70/30の水分散体混合物を得た。得られた水分散体を実施例1と同様の方法で塗装し、基盤目試験、剥離強度の測定及び耐水試験に供した。結果を表1に記した。

【0054】[実施例5] 合成例5で製造した変性共

合体(C1)の水分散体700重量部と合成例2で製造した変性共重合体(A1)の水分散体300重量部を用いた他は、実施例1と同じ方法で変性共重合体が重量比でC1/A1=70/30の水分散体混合物を得た。得られた水分散体を実施例1と同様の方法で塗装し、基盤目試験、剥離強度の測定及び耐水試験に供した。結果を表1に記した。

【0055】[実施例6] 変性共重合体(C1)の水分散体300重量部と変性共重合体(A1)の水分散体700重量部を用いた他は実施例1と同じ方法で変性共重合体が重量比でC1/A1=30/70の水分散体混合物を得た。得られた水分散体混合物を実施例1と同様の方法で塗装し、基盤目試験、剥離強度の測定及び耐水試験に供した。結果を表1に記した。

【0056】[実施例7] 合成例4で製造した変性共重合体(A2)の水分散体700重量部と合成例5で製造した変性共重合体(C1)の水分散体300重量部を用いた他は、実施例1と同じ方法で変性共重合体が重量比でC1/A2=30/70の水分散体混合物を得た。得られた水分散体混合物を実施例1と同様の方法で塗装し、基盤目試験、剥離強度の測定及び耐水試験に供した。結果を表1に記した。

【0057】[実施例8] 合成例4で製造した変性共重合体(A2)の水分散体300重量部と合成例5で製造した変性共重合体(C1)の水分散体700重量部を用いた他は、実施例1と同じ方法で変性共重合体が重量比でC1/A2=70/30の水分散体混合物を得た。得られた水分散体混合物を実施例1と同様の方法で塗装し、基盤目試験、剥離強度の測定及び耐水試験に供した。結果を表1に記した。

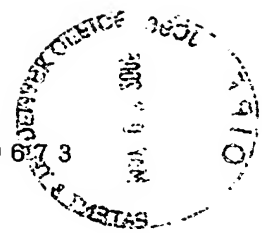
【0058】[比較例1] 合成例2で得られた変性共重合体(A1)の水分散体を単独で塗装した他は、実施例1と同じ方法で上塗り塗装を行い、基盤目試験、剥離強度の測定及び耐水試験に供した。結果を表2に記した。

【0059】[比較例2] 合成例3で得られた変性共重合体(B1)の水分散体を単独で塗装した他は、実施例1と同じ方法で上塗り塗装を行い、基盤目試験、剥離強度の測定及び耐水試験に供した。結果を表2に記した。

【0060】[比較例3] 合成例4で得られた変性共重合体(A2)の水分散体を単独で塗装した他は、実施例1と同じ方法で上塗り塗装を行い、基盤目試験、剥離強度の測定及び耐水試験に供した。結果を表2に記した。

【0061】[比較例4] 合成例5で得られた変性共重合体(C1)の水分散体を単独で塗装した他は、実施例1と同じ方法で上塗り塗装を行い、基盤目試験、剥離強度の測定及び耐水試験に供した。結果を表2に記した。

【0062】[比較例5] プライマーとして水分散体を塗装しなかった他は実施例1と同じ方法により塗装し、基盤目試験、剥離強度の測定及び耐水試験に供した。結果を表2に記した。



(9)

特開平11-29673

15

16

【0063】

＊ ＊【表1】

	貯蔵 安定性	初 期		耐水試験後	
		基盤目*1	剥離強度*2	外観*3	基盤目*1
実施例1	○	100	10.5	>8F	100
実施例2	○	100	17.7	>8F	100
実施例3	○	100	12.3	>8F	100
実施例4	○	100	13.5	>8F	100
実施例5	○	100	11.4	>8F	100
実施例6	○	100	15.0	>8F	100
実施例7	○	100	12.5	>8F	100
実施例8	○	100	10.8	>8F	100

【0064】

※*3 ASTM D716-56

*1 基盤目試験：X/100

【0065】

*2 剥離強度：N/cm

※ 【表2】

	貯蔵 安定性	初 期		耐水試験後	
		基盤目*1	剥離強度*2	外観*3	基盤目*1
比較例1	×	100	8.8	>8F	100
比較例2	○	100	18.5	4F	100
比較例3	×	100	9.8	>8F	100
比較例4	○	100	4.5	>8F	100
比較例5	○	0	0.1	-	-

【0066】

*1 基盤目試験：X/100

*2 剥離強度：N/cm

*3 ASTM D716-56

【0067】

【発明の効果】本発明の水性分散体は、良好な貯蔵安定 50 する。

性を有し、上塗り塗料や成形品に対して良好な付着性、密着性を有し、かつ塗装後の耐水性にも優れた塗膜を形成することができる。本発明の水性分散体は、塗装用プライマーに好適である。また、有機溶媒を含有しないために工場内の作業環境を悪化させることがないものであ



メントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

// B 0 5 D 7/24

識別記号

3 0 2

(10)

特開平 1 1 - 2 9 6 7 3

F I

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)